

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-6003

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月12日

C 08 F 8/42
C 08 G 77/46
81/00
C 08 L 23/26
83/10

MHU
NUL
NUV
LDA
LRV

7167-4J
6561-4J
2102-4J
6609-4J
6609-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 硬化性組成物

⑯ 特 願 昭61-150088

⑰ 出 願 昭61(1986)6月26日

⑱ 発 明 者 岩 原 孝 尚

兵庫県神戸市垂水区東垂水町字流田712-1 市営東垂水住宅5-304号

⑲ 発 明 者 野 田 浩 二

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17

⑳ 発 明 者 諫 山 克 彦

兵庫県神戸市北区筑紫が丘4-8-7

㉑ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

㉒ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太

外1名

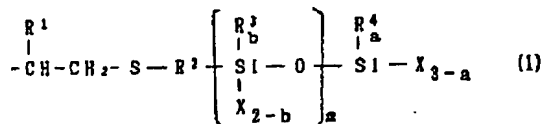
明 細 書

1 発明の名称

硬化性組成物

2 特許請求の範囲

1 分子末端に少なくとも1個の一般式(1):



(式中、 R^1 は水素原子、炭素原子1~8のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基、 R^2 は炭素数1~10の2価の炭化水素基、 R^3 および
 R^4 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基または $(R^5)_3SiO-$ (R^5 は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、同じであってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基、 X は水酸基または加水

分解性基であり、2個以上結合しているときにはそれらは同じであってもよく、異なってもよい、 a は0、1、2または3、 b は0、1または2、 n は0または1~18の整数)で表わされる反応性ケイ素基を有するイソプレレン系重合体を主成分とする硬化性組成物。

2 一般式(1)中の X が水素原子、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基またはアルケニルオキシ基であり、 X が2個以上結合しているときにはそれらは同じであってもよく、異なってもよい特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

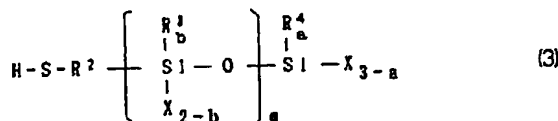
3 一般式(1)中の X がアルコキシ基である特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

4 一般式(1)中の R^1 がメチル基である特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

5 前記反応性ケイ素基が、ラジカル発生剤および(または)ラジカル発生源の存在下で、一般式(2):



で表わされる不飽和結合を少なくとも1個分子末端に有するイソブチレン系重合体と一般式(3)：



で表わされる反応性ケイ素基を有するメルカプタン系化合物とのラジカル付加反応によって形成された基である特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

3 発明の詳細な説明

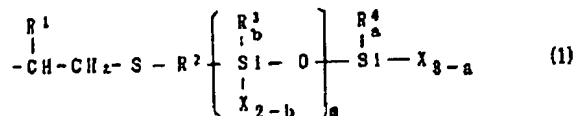
〔産業上の利用分野〕

本発明は、分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を主成分とする硬化性組成物に関する。

〔従来の技術〕

反応性ケイ素基を有するゴム系重合体として

改善できるばかりでなく、電気絶縁性、ガスバリアー性などの特性をも改善しうることが見出されたことに基づきなされたものであり、分子末端に少なくとも1個の一般式(1)：



(式中、 R^1 は水素原子、炭素原子1～8のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基、 R^2 は炭素数1～10の2価の炭化水素基、 R^3 および R^4 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または $(R^*)_2SiO-(R^*)$ (R^* は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、同じであってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基、 X は水酸基または加水分解性基であり、2個以上結合しているときにはそれらは同じであってもよく、異なってもよい、 a は 0、1、2または 3、 b は 0、1または 2、 a は 0 また

は、分子末端に反応性ケイ素基を有するプロピレンオキシド系重合体が知られており、該重合体を主成分とする組成物は、常温でも湿分などにより硬化し、ゴム弾性体になるという興味ある特性を有している。しかし該硬化性組成物は、耐候性、耐水性、耐熱性などの特性が充分でなく、用途が限定されるばかりである。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、前記のごとき分子末端に反応性ケイ素基を有するプロピレンオキシド系重合体を主成分とする硬化性組成物の耐候性、耐水性、耐熱性を改善するためになされたものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、プロピレンオキシド系重合体のかわりに極性元素を含まないイソブチレン系重合体を用いて分子末端に反応性ケイ素基を有する重合体をえ、硬化性組成物を製造すると、前記のごとき分子末端に反応性ケイ素基を有するプロピレンオキシド系重合体を主成分とする硬化性組成物の耐候性、耐水性、耐熱性の不足を

は 1～18の整数) で表わされる反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を主成分とする硬化性組成物に関する。

〔実施例〕

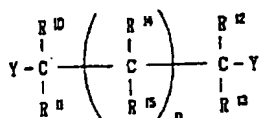
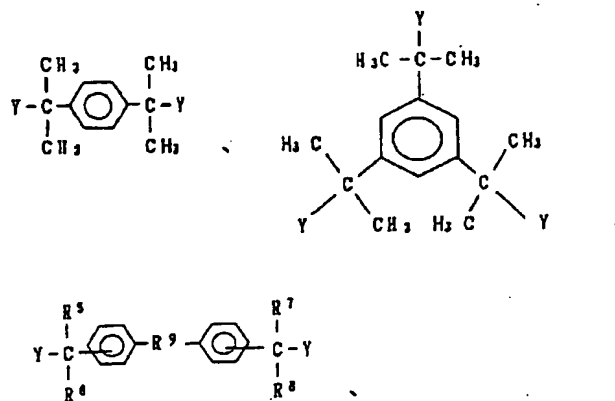
本発明に使用される分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体の骨格をなす重合体は、イソブチレンモノマーを主成分とするカチオン重合体により製造される。

重合に際しては、主成分、すなわち重合体に50% (重量%、以下同様) 以上、好ましくは70%以上含まれるイソブチレンモノマー以外にカオチン重合性の炭素数4～12のオレフィン、共役ジエン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などを共重合せしめうる。このような共重合成分の具体例としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソブレン、

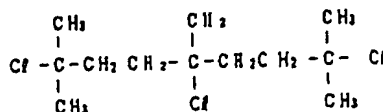
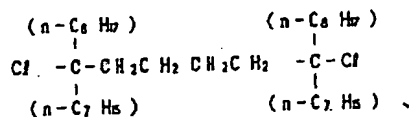
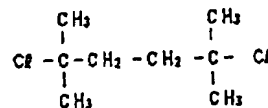
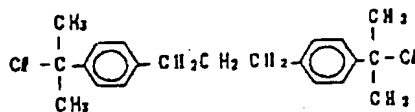
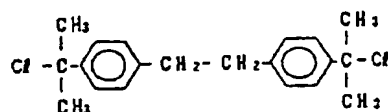
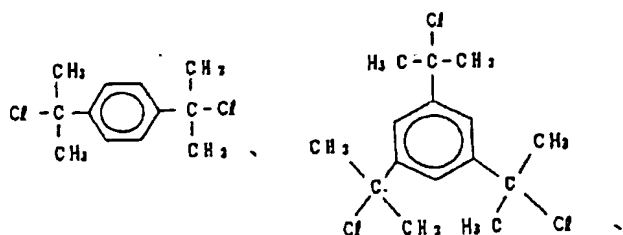
メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ビネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがある。

前記カオチン重合においては、 H_2SO_4 、 Cl_3CCO_2H などの酸、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ などのフリーデルクラフツ触媒などを開始剤として用いてもよいが、分子末端に官能基を有する重合体を製造しようという点から、米国特許 4276394号明細書記載の下記イニフアー法により製造するのが好ましい。

イニフアー法とは、



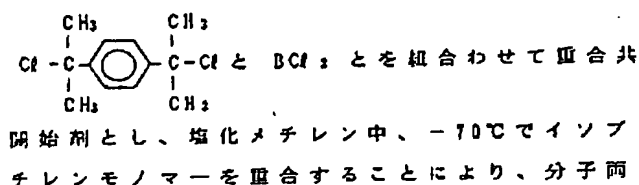
(上記式中、Y はハロゲン原子、 $R^1 \sim R^8$ は水素原子、低級アルキル基またはフェニル基、 R^9 は2価の炭化水素基、 $R^{10} \sim R^{12}$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基、 R^{14} 、 R^{15} は水素原子、炭素数1~20の炭化水素基またはハロゲン原子を表わすが、 R^{14} 、 R^{15} の両方がハロゲン原子であることはなく、また R^{14} と R^{15} との組合わせがハロゲン原子と水素原子であることもない、n は0または1~20の整数を表わす) のような構造をもつ化合物、具体的には



のような安定な炭素陽イオンを生成しうる有機ハロゲン化合物と、 BCl_3 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 SbCl_5 、 FeCl_3 、 AlCl_3 などのフリーデルクラフツ酸触媒との組合わせを重合共開始剤として用いるカチオン重合法のことである。

イニフアー法では $+10 \sim -130^\circ\text{C}$ の温度において、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどの飽和炭化水素系溶媒、塩化メチル、塩化メチレン、1,1-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒あるいはそれらの混合物中で、先に述べたカチオン重合性モノマーを重合することにより、該有機ハロゲン化合物中のハロゲン原子を分子末端に有する重合体を製造することができる。

イニフアー法の一例をあげると、



ノール縮合触媒の存在下または非存在下で、水分により加水分解をうけうる加水分解性基がケイ素原子に結合している基を意味し、加水分解性基の具体例としては、たとえば水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、加水分解性がマイルドであり、取扱いやすいという点からアルコキシ基がとくに好ましい。該加水分解性基は1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、2個以上結合するばあいには、それらは同じであってもよく異なっているてもよい。

前記加水分解性ケイ素基を形成するケイ素原を形成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子のばあいには、20個のものまでであるのが好ましい。

本発明に使用されるイソブチレン系重合体の

末端に $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 基を有する重合体を製造すること

ができる。さらに、この両末端に $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 基を有

する重合体を $t\text{-BuOK}$ などのような強塩基と処理することにより、選択的に脱 HCl 反応を行なわ

せしめることができ、分子両末端に $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$ 基を有するイソブチレン系重合体に変換することができる。この重合体は、後述するように、反応性ケイ素基を有するメルカプトタン系化合物とのラジカル付加反応に好適に使用されうる。

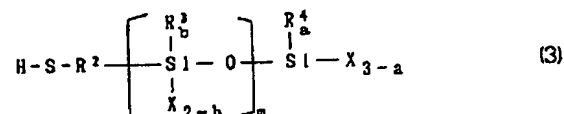
本発明に使用される分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体中の反応性ケイ素基としては、たとえば加水分解性ケイ素基あるいはシラノール基があげられる。

本明細書にいう加水分解性ケイ素基とはシラ

分子中に反応性ケイ素基を導入する方法にはとくに制限はないが、一般式(2)：



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基)で表わされる不飽和結合を少なくとも1個分子中に有するイソブチレン系重合体と一般式(3)：

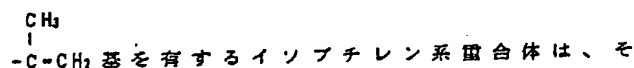
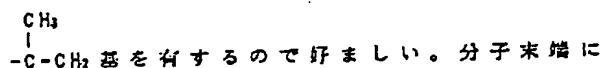


(式中、 R^2 は炭素数1～10の2価の炭化水素基、 R^3 および R^4 はいずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または

$(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、同じであってもよく、異なっているてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基であり、同じであってもよく、異なっているてもよい)

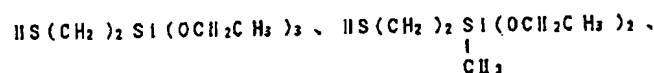
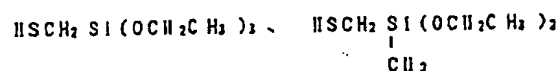
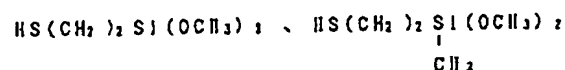
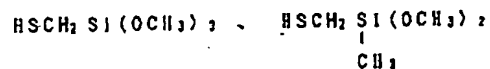
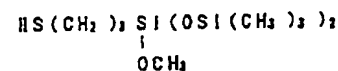
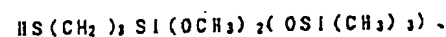
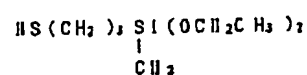
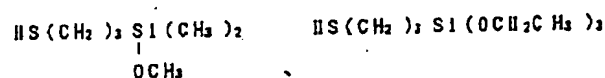
よい、Xは水酸基または加水分解性基であり、2個以上結合するときは同じであってもよく、異なってもよい、aは0、1、2または3、bは0、1または2、nは0または1~18の整数)で表わされる反応性ケイ素基を有するメルカプタン系化合物とを、ラジカル開始剤および(または)ラジカル発生源存在下でのラジカル付加反応によって、イソブチレン系重合体の不飽和結合部位に導入する方法が有用である。

一般式(2)で表わされる不飽和結合を少なくとも1個分子中に有するイソブチレン系重合体のうちでは、先に説明したイニフター法によりえられたイソブチレン系重合体が、分子末端に



分子末端に $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$ 基がなるべく多く導入されたものが、反応性ケイ素基を有するメルカプタ

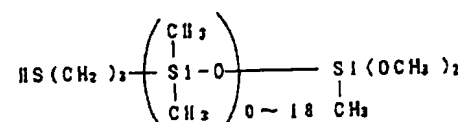
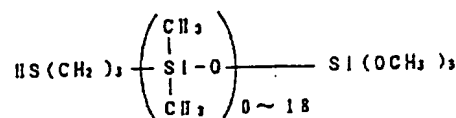
メルカプタン系化合物の具体例としては、たとえば $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、



ン系化合物とのラジカル付加反応時に反応性ケイ素基が分子末端により多く導入され、硬化に関与しない末端が少なくなるので好ましく、末端の70%以上に $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$ 基が導入されたものと

くに好ましい。 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$ 基の1分子当りの平均の個数としては1.4~4.5個の範囲が好ましい。この数が1.4個より少なくなると、不飽和2重結合のすべてに反応性ケイ素基を有するメルカプタン系化合物を導入するのは容易でなく、分子末端にすくなくとも1個の反応性ケイ素基を導入できないばあいも生じ、反応性ケイ素基導入後の組成物の硬化が不十分となることもある。また、反応性ケイ素基が1分子中に5個以上導入された硬化物のばあいには、ゴムの性質が不足するばあいがあるので該反応性ケイ素基を導入する前の不飽和2重結合の数は1分子中に4.5個までが好ましい。

一般式(3)で示される反応性ケイ素基を有する



などがあげられるが、これらに限定されるものではない。該メルカプタン系化合物の反応性ケイ素基はイソブチレン系重合体中に導入後、使用目的に応じて適宜変換してもよい。

ラジカル開始剤としては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタンなどのアゾ化合物、tert-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどの有機過酸化物などが例示される。

ラジカル発生源としては、たとえば太陽光線、紫外線、X線、β線、γ線などが例示され、これらを使用するばあいには、必要に応じてベンゾフェノン、アセトフェノンなどのような光増

感作用を有する化合物を併用してもよい。

反応温度としては、ラジカル開始剤を使用するばあいには20～200℃の範囲、光などのラジカル発生源を使用するばあいには-20～200℃の範囲で行なうのがよい。なおラジカル開始剤とラジカル発生源を併用してもよい。

また反応温度の調節、反応系の粘度の調節など必要に応じてn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶剤を用いてもよい。

本発明に使用する分子末端に少なくとも1個、好ましくは1.2～4個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体の分子量は500～30,000程度であるのが好ましく、とくに分子量1,000～15,000程度の液状物が取扱いやすいという点から好ましい。分子末端に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。反応性ケイ素基は分子末端に存在することが必要であり、分子末端に反応性ケイ素基

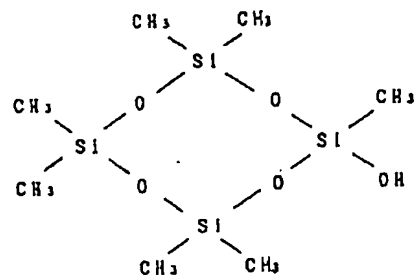
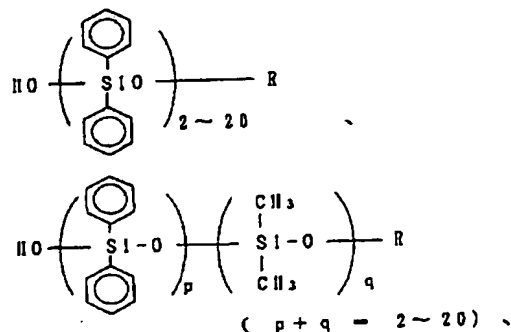
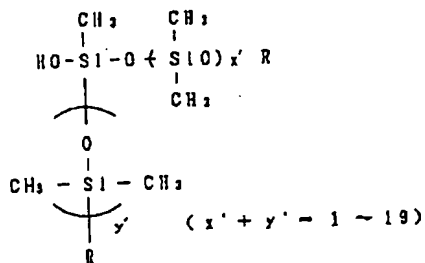
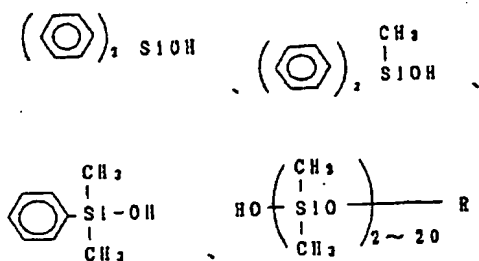
が存在するばあいには、形成される硬化物に含まれるイソブチレン系重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物がえられやすくなる。

本発明に用いる分子末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体が芳香環を除く不飽和結合を分子中に全く含有しないばあい、本発明の組成物はオキシプロピレン系重合体あるいはその他の不飽和結合をもった有機重合体よりなる組成物にくらべて、著しく耐候性がよい。また、該重合体は炭化水素系重合体でもあるので耐水性がよく、一旦表面が硬化してしまうと内部を未硬化のまま保つことができ、ひいては各種基材に対してすぐれた接着性能をもつ組成物を作製しうる。

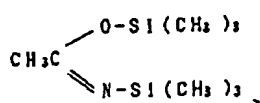
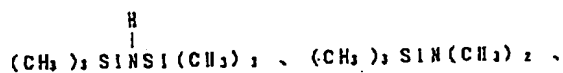
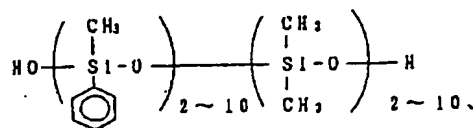
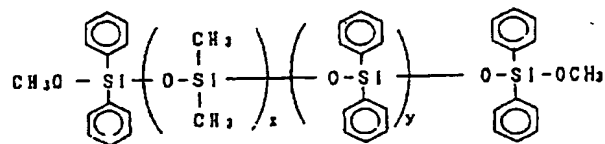
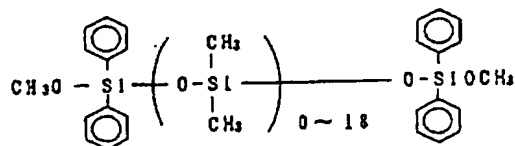
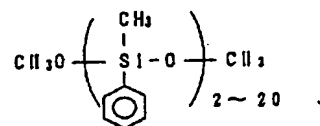
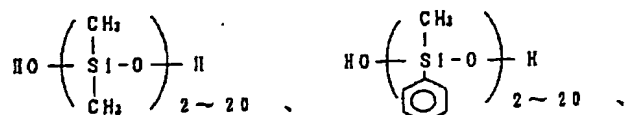
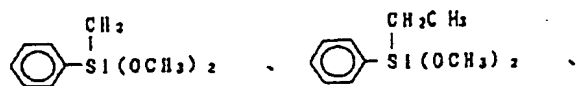
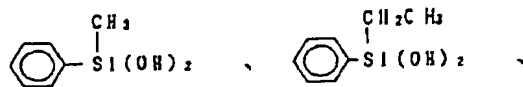
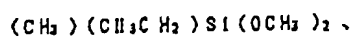
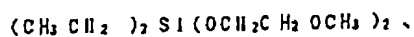
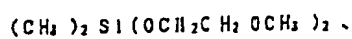
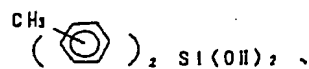
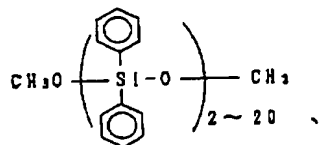
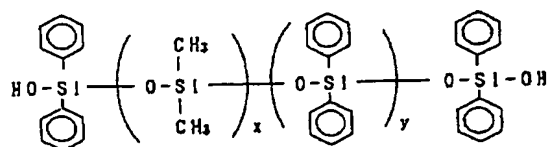
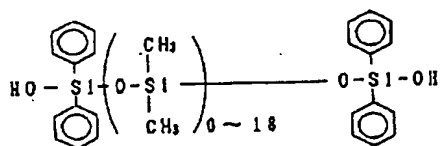
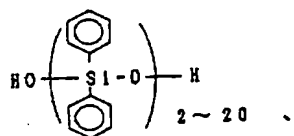
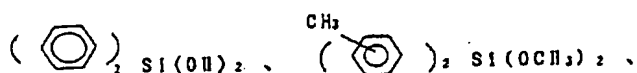
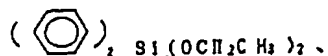
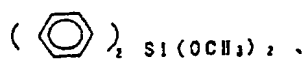
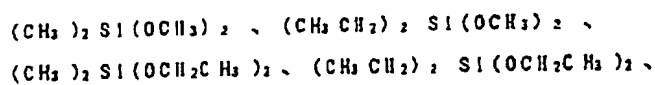
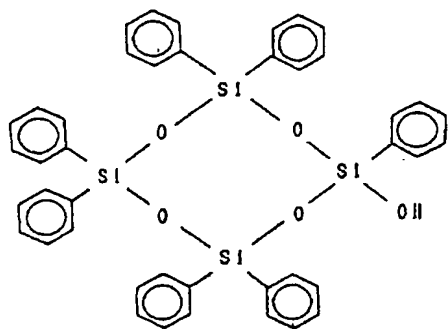
本発明においては、硬化物の強度、伸びなどの物性を幅広くコントロールするために、各種シラン化合物を物性調整剤として使用してもよい。

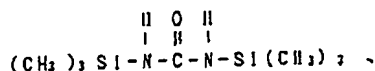
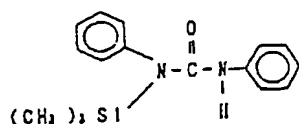
このような化合物の具体例としては、たとえ

ば $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ 、



[以下余白]





などの加水分解性基や、シラノール基を1個以上含有するシリコン化合物があげられるが、これらに限定されるものではない。なお式中の R は水素原子または炭素数1～20の炭化水素基である。

これらのシリコン化合物の添加方法には、大きく分けて3つ方法がある。

一つは、該化合物を前記イソブチレン系重合体に単に添加する方法である。該化合物の性状

ルチタネートなどのチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1,3-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)などとのアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸などの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とからえられる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、たとえばγ-

などに応じて、要すれば加熱撹拌などして均一に分散、溶解させればよい。このばあい、完全に均一透明な状態にする必要はなく、不透明な状態であっても、分散していれば充分目的は達せられる。また必要に応じて、分散性改良剤、たとえば界面活性剤などを併用してもよい。

二番目の方法は、最終的に製品を使用する際に該化合物を所定量添加混合する方法である。たとえば2成分型のシーリング材として使用するようばあい、基剤と硬化剤の他に第3成分として該化合物を混合して使用しうる。

三番目の方法は、該化合物をあらかじめ該イソブチレン系重合体と反応させてしまうもので、必要に応じてスズ系、チタン酸エステル系、酸または塩基性触媒を併用してもよい。水分によりシラノール基を含有する化合物を生成する化合物のばあいには、必要量の水も添加し、減圧下、加熱脱揮することにより目的が達せられる。

この際使用しうる触媒の具体例としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトラプロピ

アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのシラノール縮合触媒があげられる。これらの触媒は単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

本発明の硬化性組成物は、主成分である分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体のほかに、物性調整剤としての各種シラン化合物を必要に応じて使用しうることはもちろん、さらに各種フィラー、可塑剤、主成分である反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体成分を硬化させるために通常使用されるシラノール縮合触媒、水、老化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、発泡剤、接着付与剤などが必要に応じて添加されうる。

本発明に用いうるフィラーとしては、たとえば木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カ

ーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末などがあげられる。これらのフィラーは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

可塑剤としては、ポリブテン、水素添加ポリブテン、 α -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水素添加液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル、部分水素添加ターフェニルなどの炭化水素系化合物類；塩化パラフィン類；ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエートなどのポリアルキレングリコールのエステル

テート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、モノエタノールアミン、トリエチレンジアミン、ゲアニジン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,3-ジアザビシクロ(5.4.8)ウンデセン-7(DBU)などのアミン化合物あるいはそれらのカルボン酸などの塩；および他の酸性触媒、塩基性触媒など公知のシラノール触媒があげられる。

本発明の硬化性組成物はさらに接着性を向上させる目的で種々の接着付与剤を併用してもよい。具体的にはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノシラン化合物、エポキシシラン化合物などのような各種シランカップリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどを1種または2種以上用いることにより、多種類の被着体に対する接着性を向上させること

類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらの可塑剤はイソブチレン系重合体に反応性ケイ素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節などの目的で溶剤のかわりに用いてもよい。

本発明の硬化性組成物の主成分である反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体成分を硬化させるために、シラノール縮合触媒を必要に応じて用いる。このような縮合触媒としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセ

ができる。

本発明の硬化性組成物は、接着剤や粘着剤、塗料、密封材組成物、防水材、吹付材、型取り用材料、注型ゴム材料などとして好適に使用される。

つぎに本発明の硬化性組成物を実施例にもとづき説明する。

製造例 1

分子末端に約92%の割合で、イソプロベニル基を有する分子量が約5,000のイソブチレン重合体20gおよびトルエン1gを200mlの4つ口フラスコに秤取し、90℃で2時間減圧脱揮した。つぎにチッ素雰囲気下にて室温で乾燥ヘプタン5.8ml、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン1.88gを加え、90℃に加熱した。該反応混合物中にアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のアセトン溶液(AIBN 1gをアセトン5gに溶解した溶液)を0.2mlずつ約2時間毎に10回添加した。この時点で反応溶液中のイソブチレン重合体の残存イソプロベニル基の量をIR

スペクトル分析法により定量したところ、もとの約15%になっていた。

つぎに反応系中の溶剤、未反応のシラン化合物を除去するために減圧脱揮を90℃で2時間行なった。フラスコ内に残留した成分は分子末端に $-S(CH_2)_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}}Si(OCH_3)_2$ 基を有するイソブチレン重合体であり、NMR法によると分子末端の約75%に $-S(CH_2)_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}}Si(OCH_3)_2$ 基が導入されていた。

製造例2

製造例1で用いたものと同じ、分子末端にイソプロペニル基を有する分子量約5000のイソブチレン重合体20gを200mlの4つ口フラスコに秤取し、90℃で2時間減圧脱揮した。つぎにチッ素雰囲気下で乾燥ヘプタン20ml、ターメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン1.44g、ベンゾフェノン10mgを加えた。該混合物にUVランプ(三菱電機製、M1S53、15W×2本)を外側より照射しながら室温で40時間反応させた。

反応溶液中の残存水素化ケイ素基の量をIRスペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。またNMR法により導入された反応性ケイ素基の定量をしたところ、分

子末端の約85%に $(CH_3O)_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}}SiCH_2CH_2CH_2O-$ 基が導入されていた。

実施例1

製造例1でえられた分子末端に

$-S(CH_2)_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}}Si(OCH_3)_2$ 基を有するイソブチレン重合体100部、水素添加ポリブテン(出光石油化学製、商品名ポリブテン0II、可塑剤として使用)50部、脂肪酸処理膠質炭酸カルシウム(白石工業製、商品名CCR、充填剤として使用)100部、ジフェニルシランジオール(物性調整剤として使用)2.0部、水0.5部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(大内新興化学製、商品名ノクラックNS-8)1部をはかり取ってよく混合し、さらに3本ペイントロール

た。反応溶液中のイソブチレン重合体の残存イソプロペニル基の量をIRスペクトル分析法により定量したところ、もとの約20%になっていた。

つぎに反応系中の溶剤、未反応のシラン化合物を減圧脱揮して除去することにより、分子末端に $-S(CH_2)_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}}Si(OCH_3)_2$ 基を有するイソブチレン重合体がえられた。NMR法によると分子末端の約70%に $-S(CH_2)_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}}Si(OCH_3)_2$ 基が導入されていた。

製造例3

アリルエーテル基を全末端の97%に導入した平均分子量8000のポリプロピレンオキシド800gを攪拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメトキシシラン19gを加えた。ついで塩化白金酸触媒溶液($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ の8.8gをイソプロピルアルコール18mlおよびテトラヒドロフラン180mlに溶解させた溶液)0.34mlを加えたのち、80℃で6時間反応させた。

を3回通し充分に混練したのち、別に調製しておいたオクチル酸スズ3部、ラウリルアミン

0.75部からなるシラノール縮合触媒を添加し、充分に混練した。該組成物を厚さ約3mmの型枠に、できるだけ内部に泡が入らないように流し込んだ。室温で4日間、さらに50℃で4日間養生して硬化物をえた。

該硬化物のシートからJIS K 6301に準拠した3号ダンベルを打抜き、引張速度500mm/分の引張試験に供した。破断時強度は8.0kg/cm²、破断時伸びは450%であった。

実施例2

製造例1でえられた重合体のかわりに、製造例2でえられた重合体を用いた以外は、実施例1と全く同様にして硬化物シートを作製し、引張速度500mm/分の引張試験に供した。破断時強度は5.5kg/cm²、破断時伸びは420%であった。

実施例3

製造例1でえられた分子末端に

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \end{array}$$
 基を有するイソブチレン重合体 100部、水 0.5部およびトルエン50部をよくかき混ぜて均一なトルエン溶液にした。この溶液を厚さ約3mmの型枠に流し込み、室温で1日、さらに50℃で4日間発生したのち、トルエンを完全に揮発させるために50℃で減圧下(2~3mmHg)、2時間脱揮を行なった。

えられた硬化物シートをサンシャイン・カーボンアークウェザーメーター(120分サイクル、スプレー18分)に300時間暴露し、耐候性を測定した。シート表面は全く劣化を受けておらず、シート自身も樹脂化、軟化など全くしていなかった。

実施例4

製造例1でえられた重合体のかわりに、製造例2でえられた重合体を用いた以外は実施例3と全く同様にして硬化物シートを作製し、耐候性を測定した。シート表面は全く劣化を受けておらず、シート自身も樹脂化、軟化など全くし

加しておらず、樹脂化、軟化の現象も全くみられなかった。

比較例2

比較例1で作製した硬化物シートを用いて実施例5と全く同様にして耐熱性を測定した。30分で軟化、溶融が起こり、さらに5時間経過した時点では分解がさらに進み、揮発してしまった。

実施例7

製造例1でえられた分子末端に

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \end{array}$$
 基を有するイソブチレン重合体 100部、水素添加ポリブテン(出光石油化学㈱、商品名 ポリブテン0II) 50部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(大内新興化学㈱、商品名 ノクラックNS-8) 1部、ジブチルスズジラウレート2部をはかりとってよく混合したのち、厚さ約3mmの型枠に流し込み室温で4日間、さらに70℃で10日間発生して硬化物をえた。該硬化物を切り取ってみると、表面層約1mmは

ていなかった。

比較例1

実施例3で用いた製造例1でえられた重合体のかわりに製造例3でえられた重合体を用いた以外は、実施例3と全く同様にして耐候性を測定した。80時間暴露した時点で硬化物シートは軟化し、一部流れ落ちた。

実施例5

実施例3で作製した硬化物シートを用いて耐熱性を測定した。該硬化物シートを150℃の熱風乾燥機中におき、性状の経時変化を観測した。30分では全く変化がなく、さらに5時間経過しても若干着色はあったが、表面タックは全く増加しておらず、樹脂化、軟化の現象も全くみられなかった。

実施例6

実施例4で作製した硬化物シートを用いて、実施例5と全く同様にして耐熱性を測定した。30分では全く変化がなく、さらに5時間経過しても若干着色はあったが、表面タックは全く増

硬化していたが内部は硬化していないマスタック型の硬化物であった。

〔発明の効果〕

本発明の硬化性組成物を用いると、耐候性、耐水性、耐熱性、電気絶縁性、ガスバ^リヤ^ー性のすぐれた硬化物がえられる。

特許出願人
代理人井理士

鐘淵化学工業株式会社
朝日奈 宗太 ほか1名

